

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268638

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 18/31

18/40

// H 0 5 K 3/18

識別記号

D

庁内整理番号

E 7511-4E

F I

技術表示箇所

09/678800  
10/04/00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平6-57389

(22) 出願日 平成6年(1994)3月28日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 板橋 武之

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 赤星 晴夫

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 高橋 昭雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

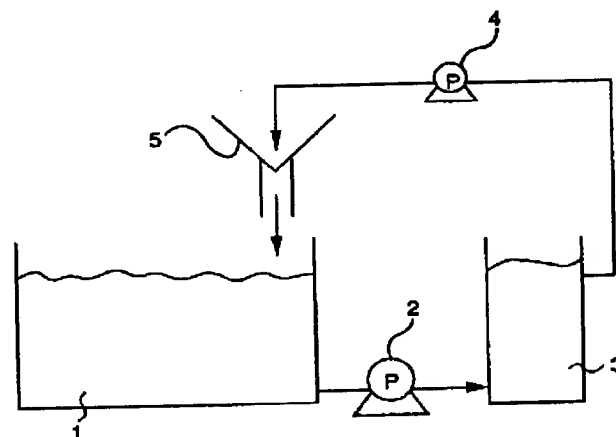
(74) 代理人 弁理士 平木 祐輔

(54) 【発明の名称】 無電解めっき方法

(57) 【要約】

【目的】 無電解めっき液中に蓄積するめっき妨害イオンを除去し、無電解めっき液の長寿命化を図る。

【構成】 金属イオン還元剤の酸化体イオンとpH調整剤の陽イオンとで生じる塩の、めっき液中への溶解度が小さい組合せの無電解めっき液を用い、無電解めっき槽1中のめっき液をポンプ2で冷却槽又は濃縮槽3に汲みだし、そこで生じた沈殿をろ過装置5で除去した後、無電解めっき槽1に循環させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属イオン、該金属イオンの還元剤及び pH調整剤を含むめっき液を用いる無電解めっき方法において、前記金属イオンの還元剤の酸化体イオンと前記 pH調整剤を構成する陽イオン成分とがめっき液中へ難溶性塩を生じるように前記金属イオンの還元剤及び前記 pH調整剤を選択し、めっき反応の進行に伴いめっき液中に生成する前記難溶性塩の沈殿を除去することにより無電解めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきすること 10 を特徴とする無電解めっき方法。

【請求項 2】 めっき液の少なくとも一部を冷却又は濃縮して、前記難溶性塩の沈殿を生じさせることを特徴とする請求項 1 記載の無電解めっき方法。

【請求項 3】 前記金属イオンの還元剤としてグリオキサレートイオンを用い、前記 pH調整剤を構成する陽イオン成分としてナトリウム又はリチウムを用い、めっき反応の進行に伴い蓄積する金属イオン還元剤の酸化体イオンをナトリウム塩又はリチウム塩として沈殿させることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の無電解めっき方 20 法。

【請求項 4】 金属イオン、該金属イオンの還元剤及び pH調整剤を含むめっき液を用いる無電解めっき方法において、前記金属イオンの還元剤の酸化体イオンと前記 pH調整剤を構成する陽イオン成分とがめっき液中へ難溶性塩を生じるように前記金属イオンの還元剤及び前記 pH調整剤を選択し、めっき液中に所定量の金属イオン還元剤の酸化体イオンが蓄積した後めっき処理を停止し、めっき液を冷却又は濃縮することにより、前記金属イオン還元剤の酸化体イオンを pH調整剤を構成する陽イオンとの塩として沈殿させ、該沈殿を除去した後、再び無電解めっきを行うことで、めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきを行うことを特徴とする無電解めっき方法。 30

【請求項 5】 金属イオン、該金属イオンの還元剤及び pH調整剤を含むめっき液を用いる無電解めっき方法において、前記金属イオンの還元剤の酸化体イオンと前記 pH調整剤を構成する陽イオン成分とがめっき液中へ難溶性塩を生じるように前記金属イオンの還元剤及び前記 pH調整剤を選択し、めっき液を循環させ、該循環経路中でめっき液を冷却又は濃縮することによりめっき液中に不溶性の沈殿を生じさせ、該沈殿を連続的に除去することによりめっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきを行うことを特徴とする無電解めっき方法。 40

【請求項 6】 銅イオン、pH調整剤、銅イオン還元剤を含むめっき液を用いる無電解銅めっき方法において、めっき反応の進行に伴い減少する銅イオンの補給を酸化銅又は水酸化銅の少なくとも一方で行い、めっき反応の 50

進行に伴い蓄積する銅イオン還元剤の酸化体イオンを pH調整剤を構成する陽イオンとの難溶性塩として沈殿させ、該沈殿を除去することにより、めっき液中への副生成物イオンの蓄積を防ぎ、めっき液中の塩濃度を一定値以下に保って銅めっきを行うことを特徴とする無電解銅めっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は無電解めっき方法に関し、特に無電解めっき反応の進行に伴い生成する副生成物イオンのめっき液中への蓄積を防ぎ、無電解めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきを行う無電解めっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 無電解めっき液は通常、金属イオン、金属イオンの錯化剤、金属イオンの還元剤、及び pH調整剤を含んでいる。無電解めっきを連続して行うためには、めっき反応の進行に伴い消費される金属イオン、金属イオンの還元剤、及び pH調整剤を補給する必要がある。めっき液中では、この補給に伴い金属イオンの対陰イオン、金属イオン還元剤の酸化体イオン、pH調整剤の陽イオンが蓄積する。これらイオンが蓄積すると、めっき膜の物性（特にめっき膜の伸び率）が低下するという問題が生じる。また、無電解めっき液の安定性も低下し、異常析出や自己分解の原因となる。

【0003】 従来、このような問題を回避するために、短い使用期間でめっき液を更新したり、劣化しためっき液に新しいめっき液を連続的に加え、めっき液中の塩濃度を一定値以下に保つ方法がとられてきた。このような方法では、高価な無電解めっき液を大量に必要とし、かつ廃液の処理に膨大な労力と費用が費やされる。また、地球環境保護の観点からも、多量の金属イオン、金属イオンの錯化剤、金属イオンの還元剤等を含んだめっき液の廃棄は好ましくない。

【0004】 一方、蓄積イオンを電気透析法により連続的に除去する方法が、特開昭 56-136967 号公報に記載されている。しかし、電気透析法では透析の最適 pHに合わせるための煩雑な操作が必要となる。また、めっき妨害イオンのみを透過させるイオン選択性膜は非常に高価であり、かつ、機械的強度が弱いため保守管理が非常に困難である。従って装置全体に掛かるコストが膨大であるという問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 無電解めっきを連続的に行うと、無電解めっきの副生成物イオンが蓄積する。この蓄積は正常なめっき膜を形成する無電解めっき反応を妨害し、めっき膜の品質低下をもたらす。これはめっき膜の機械的物性の低下のみではなく、同時に不必要部に金属が析出する異常析出現象を伴う。しかし、現在までのところ、これらめっき妨害イオンの蓄積を防止する

方法、あるいは蓄積しためっき妨害イオンを除去し、めっき液を再生する有効な方法は知られていない。

【0006】めっき液中に蓄積する金属イオン還元剤の酸化体イオン濃度としては、0.7モル/l以下が好ましく、更に好ましくは0.4モル/l以下である。本発明の目的は、簡便な操作により、無電解めっき液中に蓄積する金属イオン還元剤の酸化体イオン、pH調整剤の陽イオン等のめっき妨害イオンを除去し、無電解めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきする方法を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】前記したごとく、無電解めっき反応を連続して行った場合に無電解めっき液中に蓄積するめっき妨害イオンは、金属イオンの対陰イオン、金属イオン還元剤の酸化体イオン、pH調整剤の陽イオンである。金属イオンの対陰イオンは、金属イオンの補給に可溶性の金属酸化物あるいは水酸化物を使用することで防止することができる。従って、金属イオン還元剤の酸化体イオン及びpH調整剤の陽イオンの蓄積を防止することが特に重要な課題である。

【0008】本発明においては、金属イオン還元剤の酸化体イオンとpH調整剤の陽イオンの組合せを選定し、これらのイオンを塩として沈殿させ、その沈殿を除去することにより、前記目的を達成する。すなわち、本発明では、金属イオン還元剤の酸化体イオンとpH調整剤の陽イオンとで形成される塩が、水溶液中への溶解度が小さい難溶性塩となるように前記組合せを選定する。

【0009】前記難溶性塩の除去は、前記金属イオン還元剤の酸化体イオンの蓄積によりめっき膜の品質を低下させる濃度範囲において、めっき温度又はめっき温度よりも低い温度で飽和させて沈殿を生じさせ、その沈殿物を除去することにより行うことができる。沈殿の生成はめっき液を濃縮することにより行ってもよい。また、前記難溶性塩の除去は、無電解めっき液中に所定量の金属\*

#### 〔めっき液組成〕

・硫酸銅5水和物	0.04モル/l
・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.1モル/l
・グリオキシル酸	0.03モル/l
・水酸化ナトリウム	0.1モル/l
・2,2'-ビピリジル	0.0002モル/l
・ポリエチレングリコール(平均分子量600)	0.03モル/l

#### 〔めっき条件〕

・pH	12.5
・液温	70℃

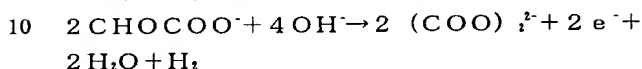
上記無電解銅めっき液で、試験基板上に無電解銅めっきによるパターン形成を行い、銅の異常析出の有無からめっき液の安定性及びめっき膜品質を評価した。試験基板の作成法は以下に示す。

【0015】〔試験基板作成法〕厚さ0.6mmのガラス布入りポリイミド樹脂積層板の両面に、アクリロニト

\*イオン還元剤の酸化体イオンが蓄積した後にめっき処理を停止して行ってもよいし、めっき液を循環させることによりめっき処理と並行して行ってもよい。

#### 【0010】

【作用】例として無電解銅めっきの場合について簡単に述べる。銅イオンの還元剤としてグリオキシル酸を用いた場合、グリオキシル酸はめっき液中ではグリオキサレートイオンの形で存在し、下式の反応により酸化体イオンであるしゅう酸イオンを生じる。



【0011】pH調整剤として水酸化ナトリウムを用いれば、しゅう酸ナトリウムの溶解度は70℃で5.05g/100g、25℃で3.48g/100gと非常に小さいため、容易に沈殿として除去することが可能となる。これによりめっき液中のイオン濃度を低い値に保つことができ、めっき液の寿命を大幅に延長できる。

【0012】すなわち、組合せとして、銅イオン還元剤としてグリオキシル酸、pH調整剤の陽イオンとしてナトリウムを選ぶことで、めっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積を防止することができるわけである。しゅう酸イオンとの組合せとしては、水酸化リチウム等リチウムを陽イオンとして有するpH調整剤も有効である。もちろん金属イオン還元剤とpH調整剤の組合せは上記に限らない。

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。比較例は、従来の無電解めっき方法を説明するものである。

〔実施例1〕銅イオン還元剤としてグリオキシル酸を用い、pH調整剤として水酸化ナトリウムを用いて無電解銅めっきを行った。めっき液の組成及びめっき条件を以下に示す。

#### 【0014】

リルブタジエンゴム変性フェノール樹脂を主成分とする接着剤を塗布した後、160℃で10分間加熱して硬化し、厚さ約30μmの接着剤層付きの積層板を得た。次いで、必要箇所にドリルにより穴をあけた後、無水クロム酸及び塩酸を含む粗化液に浸漬して接着剤表面を粗化した。

【0016】次に、無電解銅めっきの触媒として1液性のパラジウムコロイド触媒溶液〔日立化成工業(株)製増感剤HS101Bを含む酸性水溶液〕に10分間浸漬し、水洗を行った後、希塩酸を主成分とする促進処理液で5分間処理し、水洗の後、120℃で20分間乾燥した。このようにして用意した基板の両面に厚さ35μmのドライフィルムフォトリソグリスR-3000(日立化成工業)をラミネートし、幅60μmの配線を有する試験パターン用のマスクを用いて露光、現像を行い、基板表面のパターン部以外をレジストによって被覆した。

【0017】以上のように作成した試験基板と同時に、ステンレス板をめっき液中に浸漬し、液温70℃、負荷1dm<sup>2</sup>/lで無電解銅めっきを施した。ステンレス板は予め17%塩酸水溶液中に2分間浸漬し、次いで上述のパラジウムコロイド溶液に10分間浸漬した後、水洗したものを用いた。めっき中は、常時空気を吹き込んでめっき液を攪拌した。めっき中、銅イオン濃度、グリオキシル酸(銅イオン還元剤)濃度及びpHが一定になるように随時補給した。補給に用いた補給液を以下に示す。

【0018】(1) 銅イオン補給液

CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O                    200g  
水                                    1lとするに必要な量

(2) グリオキシル酸(銅イオン還元剤)補給液  
40%グリオキシル酸溶液

(3) pH調整剤

NaOH                                200g  
水                                    1lとするに必要な量

【0019】ステンレス板上及び試験基板のパターン部に30μmの厚さにめっきすることを、めっき1回とした。各回が終了する毎に、ステンレス板よりめっき皮膜を剥離して、1.25cm×10cmの大きさに切断し、めっき皮膜の機械的強度を通常の引っ張り試験機で測定した。また、めっき液は各回のめっき終了後、一旦室温(25℃)に戻し、しゅう酸ナトリウムの沈殿を濾過した後、次のめっきを行った。濾過した後のめっき液中のしゅう酸イオン濃度はクロマトグラフにより定量した。

【0020】測定結果を図1の表に示す。めっき液中のしゅう酸イオン濃度は、各回のめっき終了後の濾過を行った後の測定結果である。7回のめっきを行った後でも、しゅう酸イオン濃度は0.25mol/lであり、メッキ膜の伸び率は6.1%を示し、異常析出は全く認められなかった。このように、本発明の方法によりめっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積が完全に抑制できていることが明らかである。

【0021】〔実施例2〕めっき液中の銅イオン濃度を一定に保つための銅イオンの補給を酸化銅粉末で行った以外は、全て実施例1と同様の条件で無電解銅めっきを行った。その結果を図1の表に示す。酸化銅を用いるこ

とで銅イオンの対陰イオンの蓄積も防止することができ、めっき膜の品質もより長期間にわたり高品質を維持することができた。また、銅イオンの補給に水酸化銅を用いた場合も同様に良好な結果が得られた。

【0022】〔比較例1〕銅イオン還元剤としてホルムアルデヒドを用い、pH調整剤として水酸化ナトリウムを用いる従来のめっき液により無電解銅めっきを行った。めっき液のpHは12.5、液温は70℃とした。この場合、還元剤のホルムアルデヒドの酸化体イオンは、ぎ酸イオンであり、ぎ酸ナトリウムの溶解度は水100g中に9.6g(25℃)と極めて大きい。従って、めっき液の冷却後においても、ぎ酸ナトリウムの沈殿は発生せず、ぎ酸イオンを除去することはできなかった。

【0023】繰り返しめっきによるめっき液中のぎ酸イオン濃度、及びめっき膜品質の変化を図1の表に示した。繰り返しめっき回数が進むにつれ、めっき液中で、ぎ酸イオン濃度が増加し、めっき膜の伸び率が低下していることが分かる。また、めっき液の安定性も劣化し、5回目のめっき途中でめっき液は自己分解を起こし、めっき不能となった。

【0024】〔比較例2〕実施例1に示した無電解銅めっき液で、pH調整剤として水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムを用いて無電解銅めっきを行った。めっき液のpHは12.5、液温は70℃とした。この場合、しゅう酸カリウムの溶解度は水100g中に35.9g(25℃)と大きいので、めっき液の冷却後においてもしゅう酸カリウムの沈殿は発生せず、しゅう酸イオンを除去することはできなかった。

【0025】繰り返しめっきによるめっき液中のしゅう酸イオン濃度、及びめっき膜品質の変化を図1の表に示した。繰り返し回数が進むにつれ、めっき液中にしゅう酸イオンが蓄積し、めっき膜の伸び率が低下していることが分かる。また、めっき液の安定性も劣化し、5回目のめっき途中でめっき液は自己分解を起こし、めっき不能となった。

【0026】以上のように、本発明によると、めっき液中へのイオンの蓄積が防止でき、その結果長期間に渡り良好なめっき膜が得られることが分かった。なお、前記実施例の組成及び条件のめっきでは、表に示したように、還元剤の酸化体イオン蓄積濃度が約0.3mol/l以下のとき異常析出の発生も無く良好なめっき膜物性が得られているが、良好なめっきを行うことができる還元剤の酸化体イオンの蓄積濃度はめっき条件や被めっき基板により変化する。従ってこの値は蓄積イオンの濃度限界の絶対値を表すものではない。

【0027】〔実施例3〕実施例1に示した無電解銅めっき液を用いて、冷却槽を装備しためっき装置で得られためっき膜の機械的物性及びめっき液中のしゅう酸イオン濃度の変化について実施例1と同様な検討を行った。

本実施例で使用しためっき装置の概略を図2に示す。無電解めっき槽1中のめっき液はポンプ2により連続的に冷却槽3に汲みだされる。冷却槽3は、例えば冷却管を用いる水冷式のもので、めっき液は約25℃に冷却される。冷却されて沈殿物を生じた冷却槽3中のめっき液は、ポンプ4によってろ過装置5に移送され、ろ過装置5のフィルターで沈殿物を除去された後、再びめっき槽1に戻される。

【0028】このように連続的にしゅう酸ナトリウム沈殿物の除去を行いながらめっきしたところ、実施例1と同様、めっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積を抑制でき、良好なめっき膜物性が長期間にわたり得られた。

【0029】〔実施例4〕実施例1に示した無電解銅めっき液を用いて、濃縮槽を装備しためっき装置で得られためっき膜の機械的物性及びめっき液中のしゅう酸イオン濃度の変化について実施例1と同様な検討を行った。

【0030】本実施例で使用しためっき装置は、図2に示す装置において冷却槽3を濃縮槽に替えたものに相当する。無電解めっき槽1中のめっき液はポンプ2により連続的に濃縮槽(3)に汲みだされて加熱蒸発によって濃縮される。濃縮されて沈殿物を生じた濃縮槽(3)中のめっき液は、ポンプ4によってろ過装置5に移送され、ろ過装置5のフィルターで沈殿物を除去された後、再びめっき槽1に戻される。尚、濃縮槽でめっき液は約3倍以上に濃縮される。このように連続的にしゅう酸ナトリウム沈殿物の除去を行いながらめっきしたところ、実施例1と同様、めっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積を抑制でき、良好なめっき膜物性が長期間にわたり得られた。

【0031】〔実施例5〕実施例1に示した無電解銅めっき液で、pH調整剤として水酸化ナトリウムの代わりに水酸化リチウムを用いて実施例1と同様な検討を行った。この場合、しゅう酸リチウムの溶解度は水100g中に5.87g(25℃)と比較的小さいため、実施例1と同様、めっき液中へのしゅう酸イオンの蓄積を抑制でき、良好な品質を有するめっき膜が長期間にわたり得られた。

【0032】〔実施例6〕ほう水素化ナトリウムを還元剤として、ニッケルの無電解めっきを試みた。pH調整剤としては水酸化リチウムを用いた。めっき液組成及びめっき条件を以下に示す。

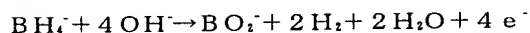
〔めっき液組成〕

・塩化ニッケル	0.13モル/l
・エチレンジアミン	0.25モル/l
・水酸化リチウム	1.0モル/l
・ほう水素化ナトリウム	0.015モル/l *

\*〔めっき条件〕

・pH	14
・液温	90℃

【0033】ほう水素化ナトリウムは、めっき液中において以下に示す反応により、メタほう酸イオンを生じる。



pH調整剤として水酸化リチウムを用いた場合、メタほう酸リチウムの溶解度は水100g中に3.34g(25℃)と比較的小さいため容易に沈殿として除去できる。本実施例によると、得られたニッケルめっき膜の品質及びめっき液の安定性とも長期間にわたり良好であり、めっき液の脱イオン化による長寿命化が達成できた。

【0034】〔実施例7〕次に、ほう水素化ナトリウムを還元剤として、コバルトの無電解めっきを試みた。pH調整剤としては、水酸化リチウムを用いた。めっき液組成及びめっき条件を以下に示す。

〔めっき液組成〕

・硫酸コバルト	0.05モル/l
・エチレンジアミン	0.4モル/l
・ロッセル塩	0.06モル/l
・水酸化リチウム	0.8モル/l
・ほう水素化ナトリウム	0.015モル/l

〔めっき条件〕

・pH	13.0
・液温	70℃

【0035】めっき液中に生じるメタほう酸リチウムの溶解度は、前述のように水100g中に3.34g(25℃)と比較的小さいため容易に沈殿として除去できる。本実施例においても実施例6同様、得られたコバルトめっき膜の品質及びめっき液の安定性とも長期間にわたり良好であり、めっき液の脱イオン化による長寿命化が達成できた。

【0036】

【発明の効果】本発明によると、無電解めっき反応の進行に伴い生成する副生成物イオンの蓄積を防ぐことができ、無電解めっき液の長寿命化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】繰り返しめっきによるめっき液中の金属イオン還元剤の酸化体イオン濃度、及びめっき膜品質の変化を示す図。

【図2】本実施例で使用しためっき装置の概略図。

【符号の説明】

1…無電解めっき槽、2、4…ポンプ、3…冷却槽(濃縮槽)、5…ろ過装置

【図 1】

項 目		繰り返しめっき回数						
		1	2	3	4	5	6	7
実施例 1	しょう酸イオン濃度(mol/l)	0.11	0.21	0.25	0.24	0.24	0.25	0.25
	めっき膜のび率(%)	8.0	7.6	7.2	7.0	6.8	6.6	6.1
	異常析出	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
実施例 2	しょう酸イオン濃度(mol/l)	0.12	0.21	0.24	0.25	0.26	0.28	0.25
	めっき膜のび率(%)	7.9	7.7	7.9	7.5	7.6	7.7	7.4
	異常析出	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
比較例 1	しょう酸イオン濃度(mol/l)	0.12	0.24	0.38	0.67	0.98	—	—
	めっき膜のび率(%)	8.5	7.7	6.0	1.0	—	—	—
	異常析出	無し	無し	有り	有り	分解	—	—
比較例 2	しょう酸イオン濃度(mol/l)	0.11	0.23	0.33	0.65	0.98	—	—
	めっき膜のび率(%)	8.2	7.5	5.3	1.1	—	—	—
	異常析出	無し	無し	有り	有り	分解	—	—

【図 2】

